

AUSLEGESCHRIFT 1138939

C 21431 IV d/39 c

ANMELDETAG: 13. MAI 1960

BEKANNTMACHUNG DER ANMELDUNG UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 31. OKTOBER 1962

1

Die wasserfreie Umsetzung eines niedrigen Alkylen-/ds und eines freie Carboxylgruppen enthaltenden ymeren Materials mußte bisher in einer Druckparatur durchgeführt werden, da diese Äther niedsieden und ihr Dampfdruck bei der bisher für 5 se Reaktion vorgeschlagenen Mindesttemperatur, 1. 80°C, erheblich ist. Es wurde bisher als notndig angesehen, daß die cyclischen Äther in der ssigen Phase vorliegen, und die Umsetzung konnte 1 daher als Herstellungsverfahren für polymere 10 rze zur Farbenherstellung nicht durchsetzen, da

Mehrzahl der Farbenhersteller keine Druckparatur für diesen Zweck verfügbar haben. Außern sind die im Handel erhältlichen Alkylenoxyde günstigem Preis die niedrig siedenden.

Begenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur rstellung von freie β -Hydroxyalkylestergruppen haltenden Polymeren, welches dadurch gekenn-:hnet ist, daß wenigstens ein gasförmiges niedriges ylenoxyd bei praktisch normalem Druck und in 20 genwart eines basischen Katalysators in die Lög eines freie Carboxylgruppen enthaltenden Polyren in einem wasserfreien inerten Lösungsmittel einer ungefähr 95°C nicht überschreitenden Tematur fein eindispergiert wird.

Das in dem erfindungsmäßigen Verfahren verwene carboxylhaltige Polymere kann durch Additionsymerisation von vielen bekannten Monomeren, onders olefinischen Monomeren, hergestellt wer-. Es ist nur notwendig, daß das polymere Material 30 weder an die Hauptkette oder an Seitenketten geiden freie Carboxylgruppen enthält und wenigstens weise in einem geeigneten wasserfreien inerten ungsmittel, wie Xylol, Butanol, Toluol oder absom Alkohol, löslich ist. Die Eignung des Lösungs- 35 tels wird nicht nur durch seine Fähigkeit, das ooxylhaltige Polymere wenigstens teilweise aufzu-:n, sondern besonders dadurch bestimmt, daß es en niedrige Alkylenoxyde, wie Äthylen- und Proenoxyd, inert ist.

Typische polymere Stoffe sind die durch die Polyisation von α,β -ungesättigten Monocarbonsäuren,

Acryl- und Methacrylsäure, ihren Homologen r sonstigen Substitutionsprodukten, wie Crotonesättigten Säuren, wie Malein- und Fumarre, erhältlichen Homopolymerisate, auch mit anen geeigneten Monomeren, besonders olefinischen bindungen, wie Butadien, Styrol, Vinyltoluol, hacryl- und Acrylsäureestern, erhältliche Misch- 50 nicht. merisate. Es wird nochmals betont, daß es nach Erfindung nur erforderlich ist, daß das polymere

Verfahren zur Herstellung von freie β -Hydroxyalkylestergruppen enthaltenden polymeren Stoffen

Anmelder:

Canadian Industries Limited, Montreal, Quebec (Kanada)

Vertreter: Dr.-Ing. H. Fincke, Berlin-Lichterfelde, Drakestr. 51, Dipl.-Ing. H. Bohr und Dipl.-Ing. S. Staeger, München 5, Patentanwälte

> Beanspruchte Priorität: Kanada vom 15. Mai 1959 (Nr. 774 660)

Neil Bonnette Graham und Gordon Hart Segall, St. Hilaire (Kanada), sind als Erfinder genannt worden

2

Material Carbonsäuregruppen aufweist und wenigstens teilweise in einem geeigneten inerten Lösungsmittel löslich ist. Weitere für das Verfahren geeignete polymere Stoffe sind also z. B. Polyester mit hoher Säurezahl.

Es sind viele basische Katalysatoren geeignet. Von den anorganischen Basen wird Ammoniak bevorzugt, da metallische Basen, wie Natriumhydroxyd, zwar die Umsetzung katalytisch fördern, jedoch aus dem hergestellten Polymeren schwieriger zu entfernen sind und auch leicht die Bildung von Polyäthenoxygruppen verursachen. Sehr geeignet sind ferner in dem Lösungsmittel der Reaktion lösliche organische Basen, z. B. von natürlichen langkettigen Fettsäuren abgeleitete tertiäre Amine, etwa solche, welche durch Reduktion und Dimethylierung der Amide von hydrolysiertem Kokosöl hergestellt werden können. Die erforderliche Katalysatormenge ist je nach dem Polyre oder α-Chloracrylsäure, ferner aus zweibasischen 45 meren verschieden, liegt jedoch im allgemeinen zwischen einem und vier Dreißigstel eines Aquivalents der insgesamt in dem Polymeren vorhandenen Säure. Größere Katalysatormengen ergeben oft ein leicht gefärbtes Produkt. Dies stört in bestimmten Fällen

> Das Verfahren kann in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt werden. Die Umsetzung verläuft

sogar bei Raumtemperatur mit merklicher Geschwindigkeit und soll, entgegen den bisher unter Druck durchgeführten Verfahren, nicht bei Temperaturen über 80°C, sondern zwischen 20 und 80°C durchgeführt werden. Zum feinen Dispergieren des gasförmigen Alkylenoxyds in der Polymerisatlösung kann irgendein bekanntes Verfahren verwendet werden. Besonders geeignet sind Dispersionsplatten und rohre aus gesintertem Glas oder kräftiges Rühren.

Die nach dem Verfahren hergestellten Polymeren 10 sind besonders zur Verwendung bei der Herstellung von Farben geeignet. Sie können durch Mittel, wie Diisocyanate oder Maleinsäureanhydridmischpolymere, leicht zu zähen, harten Schutzfilmen vernetzt werden.

In den folgenden Beispielen beziehen sich die Teile auf Gewicht, soweit nicht anders angegeben.

Beispiel 1

Drei carboxygruppenhaltige Polymere wurden nach einem üblichen Additionspolymerisationsverfahren

unter Verwendung einer Xylol-Butanol-Mischung als Lösungsmittel und eines gemischten Peroxydkatalysators hergestellt. Das Polymere A wurde aus 80 Teilen Styrol und 20 Teilen Acrylsäure, das Polymere B aus 98 Teilen Methylmethacrylat und 2 Teilen Acrylsäure und das Polymere C aus 10 Teilen Methylmethacrylat, 20 Teilen Styrol, 50 Teilen Athylacrylat und 20 Teilen Methacrylsäure hergestellt. Jede Lösung enthielt ungefähr 38% Feststoff. Nach Zugabe eines basischen Katalysators wurde ein Gasstrom von Athylenoxyd in eine Probe jeder Lösung 4 Stunden lang, während die Lösung bei 60 bis 80° C gehalten wurde, fein dispergiert. Das Gas wurde in die Lösung mit einer solchen Geschwindigkeit eingeleitet, daß praktisch alles absorbiert wurde. Die basischen Katalysatoren waren jeweils: Katalysator 1 = n-Octadecylammoniumchlorid, Katalysator 2 = eine Mischung von primären Aminen, gewonnen aus Sojaölsäuren, und Katalysator 3 = eine Mischung von tertiären Aminen, hergestellt durch Reduktion und Dimethylierung der Amide von Kokosfettsäuren. Die Ergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt.

	Polymerisat A	Polymerisat B	Polymerisat C
Ungefähre Anzahl Äquivalente Äthylenoxyd, die pro Säureäquivalent absorbiert wurden	1	10	1,3
% Säure im Polymerisat nach Titration			
vor Umsetzung	20,0	2,14	19,1
nach Umsetzung	2,8	1,2	0,78
Katalysator, 4/80 Aquivalent	Katalysator 1	Katalysator 2	Katalysator 3

Weiterhin wurde beobachtet, daß im Fall des Polymeren C und Katalysators 3 die Absorption sich nach Aufnahme von ungefähr 1 Äquivalent Athylenoxyd stark verlangsamte. Weitere Versuche zeigten, daß eine sehr rasche Absorption sowohl von Athylen- als auch von Propylenoxyd in bis zu 100% der carbonsäurehaltigen Monomeren enthaltenden Polymeren erzielt werden kann.

Beispiel 2

Ein weiteres Polymeres wurde nach dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren aus 50 Teilen Styrol, 40 Teilen Athylacrylat und 10 Teilen Acrylsäure hergestellt. Das Lösungsmittel war Xylol, und die erhaltene Polymerisatlösung enthielt ungefähr 48% Gesamtfeststoffe. Gasförmiges Propylenoxyd wurde in 60 g dieser Lösung durch ein Glasfrittenrohr dispergiert, während die Lösung bei 90° C gehalten wurde. Es wurde ungefähr ein Fünfzehntel eines Äquivalents

des Katalysators 3 des Beispiels 1 verwendet und in 2 Stunden 3,3 g Propylenoxyd absorbiert. Der Säureprozentsatz im Polymeren wurde durch Titration sowohl vor als auch nach der Reaktion festgestellt und betrug 9,8 bzw. 0.0% Säure, woraus sich ergibt, daß praktisch alle freien Carbonsäuregruppen unter Bildung ihrer β -Hydroxypropylester reagiert hatten.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von freie β-Hydroxyalkylestergruppen enthaltenden polymeren Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein gasförmiges niedriges Alkylenoxyd bei praktisch normalem Druck und in Gegenwart eines basischen Katalysators in eine Lösung eines freie Carboxylgruppen enthaltenden Polymeren in einem wasserfreien inerten Lösungsmittel bei einer Temperatur nicht über 95°C fein eindispergiert wird.